

512,035
Rec'd PCT/PTO 2 OCT 2004

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. November 2003 (27.11.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/097752 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09D 17/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/04923

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Mai 2003 (12.05.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 21 815.3 16. Mai 2002 (16.05.2002) DE
102 29 343.0 29. Juni 2002 (29.06.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, 48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SAPPER, Götz-Ekkehart [DE/DE]; Austr. 55, 97222 Rimpfard (DE). HUPP, Anne [FR/DE]; Wiesenstr. 15a, 97270 Kist (DE).

(74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AQUEOUS PIGMENT PASTES CONTAINING MICA PIGMENTS AND THE USE THEREOF FOR PRODUCING AQUEOUS, DECORATIVE-EFFECT COATINGS

(54) Bezeichnung: MICAPIGMENTE ENTHALTENDE, WÄSSRIGE PIGMENTPASTEN UND IHRE VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON EFFEKTGEBENDEN WÄSSRIGEN BESCHICHTUNGSTOFFEN

(57) Abstract: The invention relates to aqueous pigment pastes, devoid of binding agents and abrasive resins, containing the following in relation to the total quantity: (A) between 15 and 25 wt. % at least one mica pigment; (B) between 0.45 and 0.75 wt. % at least one non-associative action thickener consisting of at least one methacrylate copolymer based on (C1-C6) alkyl (meth)acrylate and (meth)acrylic acid; (C) between 0.1 and 0.4 wt. % at least one organic amine; (D) between 0.1 and 12 wt. % at least one non-ionic surfactant and (E) at least 50 wt. % water. The invention also relates to the use of said pastes for producing aqueous coatings and to a method for the production thereof.

(57) Zusammenfassung: Von Bindemitteln und Reibharzen freie, wässrige Pigmentpaste, enthaltend, bezogen auf ihre Gesamtmenge, (A) 15 bis 25 Gew.-% mindestens eines Micapigments, (B) 0,45 bis 0,75 Gew.-% mindestens eines nichtassoziativ wirkenden Verdickers aus mindestens einem Methacrylatcopolymerisat auf Basis von (C1-C6)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure, (C) 0,1 bis 0,4 Gew.-% mindestens eines organischen Amins, (D) 0,1 bis 12 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids und (E) mindestens 50 Gew.-% Wasser; ihre Verwendung zur Herstellung wässriger Beschichtungsstoffe und Verfahren zu deren Herstellung.

BEST AVAILABLE COPY

WO 03/097752 A1

Micapigmente enthaltende, wässrige Pigmentpasten und ihre Verwendung zur Herstellung von effektgebenden wässrigen Beschichtungsstoffen

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue, Micapigmente enthaltende, von Bindemitteln und Reibharzen freie, wässrige Pigmentpasten. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen, Micapigmente enthaltenden, von Bindemitteln und Reibharzen freien, wässrigen Pigmentpasten für die Herstellung von effektgebenden
- 10 wässrigen Beschichtungsstoffen. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von effektgebenden wässrigen Beschichtungsstoffen.

Während die Verwendung von Aluminiumeffektpigmenten in

15 Wasserbasislacken seit langem bekannt ist, werden neuerdings zunehmend effektgebende Glimmer- oder Micapigmente eingesetzt, um Mehrschichtlackierungen mit besonders attraktiven Farbeffekten und optische Effekten zu realisieren.

- 20 Wegen ihrer vergleichsweise großen Empfindlichkeit gegen mechanische Einwirkung bereiten Micapigmente Probleme bei der Einarbeitung in wässrige Beschichtungsstoffe, insbesondere Wasserbasislacke.

Die Micapigmente werden üblicherweise in organischen Lösemitteln

25 angeteigt oder angerieben. Nachteilig ist hierbei nicht nur die Verwendung von organischen Lösemitteln, sondern auch das rasche Absetzen der Micapigmente, was zu Stippen in den Wasserbasislacken und den farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen führt.

- 30 Die Micapigmente können aber auch in wässrigen Mischlacken angerieben werden, die eine stoffliche Zusammensetzung aufweisen, die

- derjenigen der zu pigmentierenden Wasserbasislacke weitgehend entspricht. So können die wässrigen Mischlacke ein Polyurethanharz, ein Melaminharz, ein Amin, ein Schichtsilikat, organische Lösemitteln (Cosolventien) und Wasser enthalten. Nachteilig ist, dass die betreffenden
- 5 Pigmentpasten nur eine sehr begrenzte Lagerfähigkeit von maximal wenigen Tagen haben. Danach kommt es zum Absetzen und zur Bildung von Stippen und Koagulaten, was die Qualität der farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen verringert. Auch für die großtechnische Lackierung in der Linie beim Automobilhersteller ist die
- 10 mangelhafte Lagerfähigkeit ein großes Problem. So können die Pigmentpasten nicht auf Vorrat in größeren Mengen produziert werden, was aber aus wirtschaftlichen Gründen wünschenswert wäre. Auch die Transportfähigkeit der Pigmentpasten lässt stark zu wünschen übrig. Dadurch entfällt die Möglichkeit, die Pigmentpasten an einem
- 15 Produktionsstandort mit optimalen Produktionsbedingungen herzustellen und zu den Kunden zu transportieren. Außerdem müssen die Pigmentpasten für das Nachtönen von Wasserbasislacken jedesmal neu hergestellt werden.
- 20 Aus dem Artikel von Mike Venturini und Kurt Beale in Modern Paints & Coatings, Februar 2000, »Specialty Pigments & Additives, Special Treatment, Dispersion and settling guidelines for pearlescent pigments in solvent- and water-based coatings«, ist eine Pigmentpaste bekannt, die aus 45,9 Gew.-% Wasser, 15 Gew.-% Ethylenglykolbutylether, 0,1 Gew.-%
- 25 % 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 2,5 Gew.-% eines hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylatharzes als Reibharz, 1,5 Gew.-% eines alkaliquellbaren Verdickers und 35 Gew.-% eines Micapigments besteht. Auch hier ist der vergleichsweise hohe Gehalt an organischen Lösemitteln sowie die Neigung zur Bildung von Stippen und Koagulaten
- 30 und die begrenzte Lagerfähigkeit von Nachteil. Ansonsten können die Micapigmente durch Oberflächenladungen, die durch ionische Tenside

erzeugt werden, oder mit Hilfe nichtionischer Tenside sterisch stabilisiert werden. Die sterische Stabilisierung kommt vor allem bei nichtwässrigen Systemen in Betracht. Diese weisen aber die vorstehend geschilderten Nachteile auf.

5

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine neue, Micapigmente enthaltende, wässrige Pigmentpaste bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr länger aufweist, sondern die bei einem möglichst geringen Gehalt an organischen Lösemitteln, Additiven und polymeren Bindemitteln stabil, lagerfähig, transportfähig und ohne Beschädigung der Micapigmente in einfacher Weise herstellbar ist. Vorzugsweise soll die neue, Micapigmente enthaltende, wässrige Pigmentpaste mehr als ein Jahr ohne Absetzen und ohne Bildung von Stippen und Koagulaten lagerfähig sein.

15

Die neue, Micapigmente enthaltende, wässrige Pigmentpaste soll an einem Produktionsstandort, der optimale Bedingungen bietet, hergestellt und zu den Kunden, insbesondere zu den Automobilherstellern, transportiert werden können. In dieser Weise soll der Aufwand für die Lagerhaltung signifikant verringert werden. Außerdem soll die neue, Micapigmente enthaltende, wässrige Pigmentpaste in den Ringleitungen der Lackieranlagen problemlos geschert werden können, ohne dass sie geschädigt wird.

25

Die neue, Micapigmente enthaltende, wässrige Pigmentpaste soll die Herstellung lagerfähiger, transportierbarer, farbtinstabiler, effektstabiler und leicht applizierbarer, wässriger Beschichtungsstoffe, insbesondere Wasserbasislacke, ermöglichen, die hervorragende farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierungen von Automobilqualität (vgl. hierzu auch das europäische Patent EP 0 352 298 B 1, Seite 15, Zeile 42, bis Seite 17, Zeile 40) liefern.

30

Demgemäß wurde die neue, Micapigmente enthaltende, von Bindemitteln und Reibharzen freie, wässrige Pigmentpaste gefunden, die, bezogen auf ihre Gesamtmenge,

5

- (A) 15 bis 25 Gew.-% mindestens eines Micapigments,
- (B) 0,45 bis 0,75 Gew.-% mindestens eines nichtassoziativ wirkenden Verdickers aus mindestens einem Methacrylatcopolymerisat auf Basis von (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure,
- (C) 0,1 bis 0,4 Gew.-% mindestens eines organischen Amins,
- (D) 0,1 bis 12 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids und
- (E) mindestens 50 Gew.-% Wasser

10

15

enthält und im Folgenden als »erfindungsgemäße Pigmentpaste« bezeichnet wird.

20

Außerdem wurde die neue Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmentpaste zur Herstellung von effektgebenden, insbesondere farb- und effektgebenden, wässrigen Beschichtungsstoffen gefunden, die im Folgenden als »erfindungsgemäße Verwendung« bezeichnet wird.

25

Nicht zuletzt wurde das neue Verfahren zur Herstellung eines effektgebenden oder eines farb- und effektgebenden, wässrigen Beschichtungsstoffs gefunden, bei dem man mindestens eine Pigmentpaste mit mindestens einem wässrigen Mischlack, enthaltend mindestens ein wasserlösliches und/oder -dispergierbares Bindemittel, vermischt und die resultierende Mischung homogenisiert, wobei man

30

mindestens eine erfindungsgemäße Pigmentpaste mit dem Mischlack in einer Menge vermischt, dass der resultierende effektgebende oder farb- und effektgebende, wässrige Beschichtungsstoff, bezogen auf seine Gesamtmenge,

5

- 2 bis 6 Gew.-% mindestens eines Micapigments (A),
- 0,1 bis 2 Gew.-% mindestens eines nichtassoziativ wirkenden Verdickers (B) aus mindestens einem Methacrylatcopolymerisat auf Basis von (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure und
- 0,02 bis 2,4 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids (D)

enthält.

15

Im folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung eines effektgebenden Beschichtungsstoffs als »erfindungsgemäßes Verfahren« bezeichnet.

- 20 Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrundelag, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Pigmentpaste gelöst werden konnte, ohne dass dabei die eingangs geschilderten Nachteile des Standes der Technik auftraten.

25

- Die erfindungsgemäße Pigmentpaste war ohne Beschädigung der Micapigmente in einfacher Weise herstellbar. Dabei war sie im wesentlichen oder völlig frei von organischen Lösemitteln, Bindemitteln und Reibharzen. Auch mussten nur vergleichsweise geringe Mengen an
- 30 Additiven zugesetzt werden. Dennoch war die erfindungsgemäße Pigmentpaste überraschenderweise stabil, transportfähig und lagerfähig.

Besonders überraschend war, dass die erfindungsgemäße Pigmentpaste mehr als ein Jahr ohne Absetzen und ohne Bildung von Stippen und Koagulaten lagerfähig war.

- 5 Die erfindungsgemäße Pigmentpaste konnte an einem Produktionsstandort, der optimale Bedingungen bot, hergestellt und zu den Kunden, insbesondere zu den Automobilherstellern, transportiert werden. In dieser Weise konnte der Aufwand für die Lagerhaltung beim Kunden signifikant verringert werden. Außerdem konnte die
- 10 erfindungsgemäße Pigmentpaste in den Ringleitungen der Lackieranlagen problemlos geschert werden, ohne dass sie geschädigt wurde.

- Überraschenderweise lieferte die erfindungsgemäße Pigmentpaste lagerfähige, transportfähige, farbstabile, effektstabile und leicht
- 15 applizierbare, wässrige Beschichtungsstoffe, insbesondere Wasserbasislacke.

- Die Wasserbasislacke ermöglichten die Herstellung hervorragender effektgebender oder farb- und effektgebender Mehrschichtlackierungen
- 20 von Automobilqualität. Gemäß dem europäischen Patent EP 0 352 298 B 1, Seite 15, Zeile 42, bis Seite 17, Zeile 14, bedeutet dies, dass die betreffenden Mehrschichtlackierungen

- (1) einen hohen Glanz,
- 25 (2) eine hohe Abbildungsunterscheidbarkeit,
- (3) ein hohes und gleichmäßiges Deckvermögen,
- (4) eine einheitliche Trockenschichtdicke,
- (5) eine hohe Benzinbeständigkeit,
- (6) eine hohe Lösemittelbeständigkeit,
- 30 (7) eine hohe Säurebeständigkeit,
- (8) eine hohe Härte,

- (9) eine hohe Abriebfestigkeit,
- (10) eine hohe Kratzfestigkeit,
- (11) eine hohe Schlagfestigkeit,
- (12) eine hohe Zwischenschichthaftung und Haftung auf dem Substrat und
- 5 (13) eine hohe Witterungsstabilität und UV-Beständigkeit

aufwiesen.

Die erfindungsgemäße Pigmentpaste ist von Bindemitteln und Reibharzen
10 frei. Zu dem Begriff »Bindemittel« wird auf Römpp Lexikon Lacke und
Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998,
»Bindemittel«, Seiten 73 und 74, verwiesen. Reibharze dienen dem
Anreiben von Pigmenten (vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Anreiben«, Seite 34)
15 zur Herstellung von Pigmentpasten oder Pigmentpräparationen (vgl.
Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart,
New York, 1998, »Pigmentpräparationen«, Seite 452). Sie sind
Bindemittel, die eine besonders hohe Fähigkeit zur Dispergierung von
Pigmenten aufweisen.

20

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet »von Bindemitteln und
Reibharzen frei«, dass die erfindungsgemäße Pigmentpaste keine
Bindemittel und keine Reibharze enthält oder nur so geringe Mengen
hiervon, dass die anwendungstechnischen Eigenschaften der
25 erfindungsgemäßen Pigmentpaste hierdurch nicht geprägt, insbesondere
nicht nachteilig beeinflusst werden.

Vorzugsweise ist die erfindungsgemäße Pigmentpaste auch frei von
organischen Lösemitteln. Dies bedeutet, dass die erfindungsgemäße
30 Pigmentpaste nur so geringe Mengen an organischen Lösemitteln enthält,
dass die anwendungstechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen

Pigmentpaste hierdurch nicht geprägt, insbesondere nicht nachteilig beeinflusst werden. Vorzugsweise liegt der Gehalt an organischen Lösemitteln, bezogen auf die erfindungsgemäßen Pigmentpaste, unter 10, bevorzugt unter 5 und besonders bevorzugt unter 1 Gew.-% und insbesondere unterhalb der Nachweisgrenze der organischen Lösemittel.

Die erfindungsgemäße Pigmentpaste enthält mindestens ein Micapigment (A) und vorzugsweise mindestens zwei, bevorzugt mindestens drei und insbesondere zwei Micapigmente (A). Bei den Micapigmenten (A) handelt es sich um übliche und bekannte Effektpigmente mit einem schichtförmigen Aufbau aus einer Schicht aus Glimmer und mindestens einer Metalloxidschicht (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Effektpigmente«, Seite 176). Die Micapigmente (A) sind optisch effektgebend und zählen zu den so genannten Perlglanzpigmenten; zusätzlich können sie auch farbgebend sein (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Perlglanzpigmente«, »Perlmutterpigmente«, Seite 438). Sie sind übliche und bekannte Handelsprodukte und werden beispielsweise von der Firma Engelhard unter der Marke Mearlin ® oder von der Firma Merck unter der Marke Iriodin ® vertrieben.

Die Micapigmente (A) sind in der erfindungsgemäßen Pigmentpaste, bezogen auf ihre Gesamtmenge, in einer Menge von 15 bis 25 und insbesondere 18 bis 23 Gew.-% enthalten.

25

Darüber hinaus kann die erfindungsgemäße Pigmentpaste noch mindestens ein von den Micapigmenten (A) unterschiedliches Pigment enthalten, das vorzugsweise aus der Gruppe, bestehend aus organischen und anorganischen, farbgebenden, optisch effektgebenden, elektrisch leitfähigen, magnetischen, magnetisch abschirmenden, fluoreszierenden, phosphoreszierenden, korrosionshemmenden und füllenden Pigmenten,

30

Pigmenten, die mindestens zwei dieser Eigenschaften aufweisen, und Nanopartikeln ausgewählt wird, sofern ein solches zusätzliches Pigment nicht die anwendungstechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Pigmentpaste nachteilig beeinflusst. Vorzugsweise enthält die
5 erfindungsgemäße Pigmentpaste kein weiteres Pigment.

Die erfindungsgemäße Pigmentpaste enthält, bezogen auf ihre Gesamtmenge, 0,45 bis 0,75, insbesondere 0,5 bis 0,7 Gew.-%, mindestens eines, insbesondere eines, nichtassoziativ wirkenden
10 Verdickers aus mindestens einem Methacrylatcopolymerisat auf Basis von (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure, insbesondere Methacrylsäure. Vorzugsweise enthält der Verdicker (B) mindestens zwei unterschiedliche (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylatmonomere einpolymerisiert. Bevorzugt enthält er, bezogen auf seine Gesamtmenge, 40 bis 60 Gew.-%
15 Methacrylsäure einpolymerisiert. Vorzugsweise wird der Verdicker (B) in der Form einer wässrigen Dispersion eingesetzt. Besonders bevorzugt werden die Dispersionen der Verdicker (B) verwendet, wie sie beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen DE 196 52 842 A 1, Spalte 3, Zeile 42, bis Spalte 4, Zeile 4, oder DE 197 41 554 A 1, Spalte 2,
20 Zeile 54, bis Spalte 3, Zeile 15, beschrieben werden. Ganz besonders bevorzugt wird eine wässrige Dispersion des Verdickers (B) verwendet, die unter der Marke Viscalex® HV 30 von der Firma Allied vertrieben wird und einen Gehalt an Verdicker (B) von 30 Gew.-% hat.

25 Die erfindungsgemäße Pigmentpaste enthält, bezogen auf ihre Gesamtmenge, 0,1 bis 0,4, insbesondere 0,2 bis 0,3 Gew.-%, mindestens eines, insbesondere eines organischen Amins (C). Vorzugsweise wird das Amin (C) aus der Gruppe der tertiären Amine, vorzugsweise der tertiären Alkylamine und insbesondere der tertiären Hydroxyalkylamine ausgewählt.
30 Beispiele geeigneter tertiärer Hydroxyalkylamine sind Triethanolamin,

Methyldiethanolamin und Dimethylethanolamin, insbesondere Dimethylethanolamin.

Die erfindungsgemäße Pigmentpaste enthält desweiteren, bezogen auf
5 ihre Gesamtmenge, 0,1 bis 12, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-%
mindestens eines nichtionischen Tensids. Erfindungsgemäß kommen als
nichtionische Tenside oder Niotenside (vgl. Römpp Lexikon Lacke und
Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 410, »Niotenside«)
Tenside in Betracht, deren Hydrophilie durch Polyetherketten,
10 Hydroxylgruppen, Carbonsäureamidgruppen, Urethangruppen und/oder
Estergruppen, eingestellt wird. Niotenside sind handelsübliche Produkte
und werden beispielsweise unter der Marke Tegodispers ® 740 von der
Firma Tego, unter der Marke Hydropalat ® 3037 von der Firma Cognis
oder unter der Marke Setalux ® 6802 AQ 4 von der Firma Akzo vertrieben.
15 Vorzugsweise werden Tegodispers ® 740 und Hydropalat ® 3037
eingesetzt. Hydropalat ® 3037 ist ein siliconfreies oberflächenaktives
Verlaufsadditiv für wässrige Systeme mit einer Hydroxylzahl von 73 bis 83
mg KOH/g und einer Verseifungszahl (DGF C-V 3) 56 bis 62. Tegodispers
® 740 ist ein nichtionisches, modifiziertes Fettsäurederivat, das aromaten-
20 , amin- und nonylphenoethoxylatfrei ist.

Die erfindungsgemäße Pigmentpaste enthält nicht zuletzt, bezogen auf
ihre Gesamtmenge, mindestens 50 und insbesondere mindestens 55
Gew.-% Wasser.

25

Darüber hinaus kann die erfindungsgemäße Pigmentpaste noch übliche
und bekannte Zusatzstoffe, wie lackübliche Additive, enthalten. Es ist
indes ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Pigmentpaste, dass
sie keine weiteren Zusatzstoffe enthalten muss, um die
30 erfindungsgemäßen Vorteile zu erzielen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmentpaste erfordert keine methodischen Besonderheiten, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden der Herstellung von Pigmentpasten oder Pigmentzubereitungen durch Vermischen der vorstehend beschriebenen

- 5 Bestandteile in geeigneten Mischaggregaten wie Rührkessel, Dissolver, Ultraturrax, In-line-Dissolver, Rührwerksmühlen, Perlmühlen oder Extruder. Dabei kann der Fachmann anhand seines allgemeinen Fachwissens die Verfahren und Vorrichtungen so auswählen, dass die jeweils zu dispergierenden Micapigmente (A) nicht geschädigt werden.

10

Erfindungsgemäß wird die erfindungsgemäße Pigmentpaste für die Herstellung effektgebender oder farb- und effektgebender, wässriger Beschichtungsstoffe, insbesondere Wasserbasislacke, verwendet.

- 15 Hierzu wird die erfindungsgemäße Pigmentpaste mit mindestens einem wässrigen Mischlack vermischt, wonach die resultierende Mischung homogenisiert wird. Vorzugsweise werden hierfür die vorstehend beschriebenen Verfahren und Vorrichtungen verwendet.

- 20 Der Mischlack enthält mindestens ein wasserlösliches und/oder - dispergierbares Bindemittel. Vorzugsweise wird das Bindemittel aus der Gruppe, bestehend aus statistisch, alternierend und blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und kammartig aufgebauten (Co)Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren oder
- 25 Polyadditionsharzen und/oder Polykondensationsharzen, ausgewählt. Zu diesen Begriffen wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457, »Polyaddition« und »Polyadditionsharze (Polyaddukte)«, sowie Seiten 463 und 464, »Polykondensate«, »Polykondensation« und »Polykondensationsharze«,
- 30 sowie Seiten 73 und 74, »Bindemittel«, verwiesen.

Vorzugsweise werden die (Co)Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren aus der Gruppe, bestehend aus (Meth)Acrylat(co)polymerisaten und partiell verseiften Polyvinylestern, insbesondere (Meth)Acrylatcopolymerisaten, und die Polyadditionsharze
5 und/oder Polykondensationsharze aus der Gruppe, bestehend aus Polyester, Alkyden, Polyurethanen, Polylactonen, Polycarbonaten, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukten, Polyharnstoffen, Polyamiden, Polyimiden, Polyester-Polyurethanen, Polyether-Polyurethanen oder Polyester-Polyether-Polyurethanen, insbesondere Polyester-
10 Polyurethanen, ausgewählt.

Ganz besonders bevorzugt werden die Bindemittel verwendet, wie sie in üblichen und bekannten Wasserbasislacken eingesetzt werden. Bindemittel dieser Art werden beispielsweise in der deutschen
15 Patentanmeldung DE 196 52 842 A 1, Spalte 2, Zeile 53, bis Spalte 3, Zeile 46, und in der deutschen Patentanmeldung DE 199 14 896 A 1, Spalte 5, Zeile 34, bis Spalte 11, Zeile 5, beschrieben.

Die Bindemittel werden in den für Wasserbasislacke üblichen und
20 bekannten Mengen im Mischlack eingesetzt.

Darüber hinaus kann der Mischlack noch übliche und bekannte Vernetzungsmittel, und Additive in den üblichen und bekannten Mengen enthalten, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE
25 199 14 896 A 1, Spalte 11, Zeile 6, bis Spalte 16, Zeile 16, beschrieben werden.

Wesentlich ist, dass die erfindungsgemäße Pigmentpaste bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in einer Menge eingesetzt wird, dass der
30 resultierende effektgebende oder farb- und effektgebende, wässrige Beschichtungsstoff, bezogen auf seine Gesamtmenge

- 2 bis 6 Gew.-% mindestens eines der Micapigmente (A),
- 0,1 bis 2 Gew.-% mindestens einen der nichtassoziativ wirkenden Verdicker (B) aus mindestens einem Methacrylatcopolymerisat auf Basis von (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure und
- 0,02 bis 2,4 Gew.-% mindestens eines der nichtionischen Tenside (D)

10

enthält.

Die resultierenden wässrigen Beschichtungsstoffe, insbesondere die Wasserbasislacke, können physikalisch, thermisch selbst- und/oder fremdvernetzend, mit aktinischer Strahlung oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar sein. Unter aktinischer Strahlung ist nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung, insbesondere UV-Strahlung, sowie Korpuskularstrahlung, wie Elektronenstrahlung, zu verstehen. Die gemeinsame thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung wird von der Fachwelt auch als Dual-Cure bezeichnet.

Vorzugsweise werden die Wasserbasislacke für die Herstellung von effektgebenden oder farb- und effektgebende Mehrschichtlackierungen auf grundierten und ungrundierten Substraten eingesetzt.

Als Substrate kommen alle zu lackierenden Oberflächen, die durch eine Härtung der hierauf befindlichen Lackierungen unter Anwendung von Hitze oder Hitze und aktinischer Strahlung nicht geschädigt werden, in Betracht. Geeignete Substrate bestehen beispielsweise aus Metallen, Kunststoffen, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunden, Leder, Glas,

Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundenen Baustoffen, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunden dieser Materialien. Die Oberflächen dieser Materialien können bereits vorlackiert oder vorbeschichtet sein.

5

Demgemäß sind die Wasserbasislacke für das Lackieren von Kraftfahrzeugkarosserien und Teilen hiervon, Kraftfahrzeugen im Innen- und Außenbereich, Bauwerken im Innen- und Außenbereich, Türen, Fenstern und Möbeln sowie im Rahmen der industriellen Lackierung für
10 das Lackieren von Kunststoffteilen, insbesondere transparenten Kunststoffteilen, Kleinteilen, Coils, Container, Emballagen, elektrotechnischen Bauteilen und weißer Ware sowie für das Beschichten von Hohlglasartikeln besonders gut geeignet.

15 Ganz besonders gut geeignet sind die Wasserbasislacke für die Originallackierung (OEM) und Reparaturlackierung von Kraftfahrzeugen, insbesondere von PKW.

Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet
20 werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken (ETL) hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische (ATL) als auch kathodische (KTL) Elektrotauchlacke, insbesondere aber KTL, in Betracht.

25 Mit der erfindungsgemäßen Beschichtung können auch grundierte oder nicht grundierte Kunststoffe wie z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-
30 RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) sowie deren Polymerblends oder die mit diesen Kunststoffen hergestellten faserverstärkten Kompositmaterialien lackiert werden.

Im Falle von nicht funktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen oder mit einer Hydrogrundierung versehen werden.

Die Mehrschichtlackierungen können in unterschiedlicher Weise hergestellt werden. Bevorzugt werden die in der deutschen Patentanmeldung DE 199 30 664 A 1, Seite 15, Zeile 36 bis 58, oder in der deutschen Patentanmeldung DE 199 14 896 A 1, Spalte 2, Zeile 15, bis Spalte 3, Zeilen 24, und Spalte 16, Zeile 54, bis Spalte 18, Zeile 54, beschriebenen Nass-in-nass-Verfahren eingesetzt.

Dabei werden die üblichen und bekannten Verfahren und Vorrichtungen zur Applikation und Härtung von Beschichtungsstoffen, insbesondere wässrigen Beschichtungsstoffen, angewandt.

Aufgrund der hervorragenden Verteilung der Micapigmente (A) in der erfindungsgemäßen Pigmentpaste und ihrer Lagerstabilität resultieren letztlich Mehrschichtlackierungen von hervorragender Farbtonstabilität und Stabilität der optischen Effekte. Die Mehrschichtlackierungen können daher mit Vorteil für die Originallackierung und Reparaturlackierung von PKW der Oberklasse verwendet werden.

Beispiele und Vergleichsversuch

Beispiele 1 und 2

Die Herstellung von Micapigmenten enthaltenden, von Bindemitteln und Reibharzen freien, wässrigen Pigmentpasten

Zur Herstellung der Pigmentpasten der Beispiele 1 und 2 wurden die in der Tabelle aufgeführten Bestandteile miteinander vermischt und homogenisiert.

5 **Tabelle: Stoffliche Zusammensetzung der wässrigen Pigmentpasten der Beispiele 1 und 2**

Bestandteil	Beispiel 1 (Gew.-%)	Beispiel 2 (Gew.-%)
10		
<hr/>		
<u>Micapigmente (A):</u>		
Micapigment 64517	21,1	18,2
Micapigment 64585	3,7	3,1
15		
<u>Verdicker (B):</u>		
Viscalex ® HV 30 der Firma Allied		
(Methacrylatcopolymerisat, 30 Gew.-%ig in Wasser)	0,2	0,21
20		
<u>Organisches Amin (C):</u>		
Dimethylethanolamin (10 Gew.-%ig in Wasser)	2,3	2,43
<u>Niotensid (D):</u>		
Hydropalat ® 3037 der Firma Henkel	1,16	-
25		
Tegodispers ® 740 der Firma Tego	-	1,21
Wasser (E)	51,74	54,06
<hr/>		
30	Die Pigmentpasten der Beispiele 1 und 2 zeigten selbst nach sechs Monaten keinerlei Absetzen und Serumbildung. Sie waren hervorragend	

für die Herstellung von besonders hochwertigen Wasserbasislacken zur Herstellung von effektgebenden Mehrschichtlackierungen für PKW der Oberklasse geeignet.

5

Vergleichsversuch

Die Herstellung einer Bindemittel, Vernetzungsmittel, organische Lösemittel und Micapigmente enthaltenden Pigmentpaste

10

Für die Herstellung der Pigmentpaste wurde ein wässriger Mischlack aus 15 Gewichtsteilen einer Polyurethanharzdispersion, 6,06 Gewichtsteilen eines Melaminharzes, 1,15 Gewichtsteilen einer 3 Gew.-%igen wässrigen Dispersion eines Schichtsilikats, 0,01 Gewichtsteilen Methanol, 0,6
15 Gewichtsteilen Isobutanol, 11,62 Gewichtsteilen 2-Butoxyethanol, 0,09 Gewichtsteilen Methylethylketon, 0,56 Gewichtsteilen Dimethylethanolamin, 1,15 Gewichtsteilen eines Polyalkylenglykols (Pluriol ® P 900 der Firma BASF Aktiengesellschaft), 63,75 Gewichtsteilen deionisiertes Wasser und 0,06 Gewichtsteilen Formaldehyd hergestellt.

20

Die Pigmentpaste wurde aus 75 Gewichtsteilen des Mischlacks, 21,3
Gewichtsteilen des Micapigments 64517 und 3,7 Gewichtsteilen des
Micapigments 64585 hergestellt. Die Pigmentpaste koagulierte bereits
nach einer Woche und bildete ein Serum. Danach war sie nicht mehr für
25 die Herstellung von Wasserbasislacken geeignet.

30

Patentansprüche

1. Von Bindemitteln und Reibharzen freie, wässrige Pigmentpaste,
enthaltend, bezogen auf ihre Gesamtmenge,
5
(A) 15 bis 25 Gew.-% mindestens eines Micapigments,

(B) 0,45 bis 0,75 Gew.-% mindestens eines nichtassoziativ
wirkenden Verdickers aus mindestens einem
10 Methacrylatcopolymerisat auf Basis von (C₁-C₆)-
Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure,

(C) 0,1 bis 0,4 Gew.-% mindestens eines organischen Amins,

15 (D) 0,1 bis 12 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids
und

(E) mindestens 50 Gew.-% Wasser.
- 20 2. Pigmentpaste nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie,
bezogen auf ihre Gesamtmenge, 18 bis 23 Gew.-% mindestens
eines Micapigments (A) enthält.
3. Pigmentpaste nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
25 dass sie, bezogen auf ihre Gesamtmenge, 0,5 bis 0,7 Gew.-%
mindestens eines nichtassoziativ wirkenden Verdickers (B) enthält.
4. Pigmentpaste nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, dass der Verdicker (B) mindestens zwei unter-
30 schiedliche (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylatmonomere einpolymerisiert
enthält.

5. Pigmentpaste nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Verdicker (B), bezogen auf seine Gesamtmenge, 40 bis 60 Gew.-% Methacrylsäure einpolymerisiert enthält.
6. Pigmentpaste nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Amin (C) aus der Gruppe der tertiären Amine ausgewählt wird.
7. Pigmentpaste nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das tertiäre Amin (C) aus der Gruppe der Hydroxyalkylamine ausgewählt wird.
8. Pigmentpaste nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Hydroxyalkylamin (C) Dimethylethanolamin ist.
9. Pigmentpaste nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie das organische Amin (C), bezogen auf ihre Gesamtmenge, in einer Menge von 0,2 bis 0,3 Gew.-% enthält.
10. Pigmentpaste nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie das nichtionische Tensid (D), bezogen auf ihre Gesamtmenge, in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-% enthält.
11. Pigmentpaste nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass sie, bezogen auf ihre Gesamtmenge, mindestens 55 Gew.-% Wasser enthält.

12. Verwendung der von Bindemitteln und Reibharzen freien, wässrigen Pigmentpaste gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 für die Herstellung effektgebender oder farb- und effektgebender, wässriger Beschichtungsstoffe.
- 5
13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrigen Beschichtungsstoffe Wasserbasislacke sind.
14. Verwendung nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrigen Beschichtungsstoffe der Herstellung effektgebender oder farb- und effektgebender Mehrschichtlackierungen dienen.
- 10
15. Verfahren zur Herstellung eines effektgebenden oder eines farb- und effektgebenden, wässrigen Beschichtungsstoffs, bei dem man mindestens eine Pigmentpaste mit mindestens einem wässrigen Mischlack, enthaltend mindestens ein wasserlösliches und/oder -dispergierbares Bindemittel, vermischt und die resultierende Mischung homogenisiert, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine von Bindemitteln und Reibharzen freie, wässrige Pigmentpaste gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 in einer Menge verwendet, dass der resultierende effektgebende oder farb- und effektgebende, wässrige Beschichtungsstoff, bezogen auf seine Gesamtmenge,
- 15
- 20
- 25
- 2 bis 6 Gew.-% mindestens eines Micapigments (A),
 - 0,1 bis 2 Gew.-% mindestens eines nichtassoziativ wirkenden Verdickers (B) aus mindestens einem Methacrylatcopolymerisat auf Basis von (C₁-C₆)-Alkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure und
- 30

- 0,02 bis 2,4 Gew.-% mindestens eines nichtionischen Tensids (D)

5 enthält.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel aus der Gruppe, bestehend aus statistisch, alternierend und blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und kammartig
10 aufgebauten (Co)Polymerisaten von ethylenisch ungesättigten Monomeren oder Polyadditionsharzen und/oder Polykondensationsharzen, ausgewählt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die
15 (Co)Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren aus der Gruppe, bestehend aus (Meth)Acrylat(co)polymerisaten und partiell verseiften Polyvinylestern, insbesondere (Meth)Acrylatcopolymerisaten, und die Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze aus der Gruppe, bestehend aus
20 Polyestern, Alkyden, Polyurethanen, Polylactonen, Polycarbonaten, Polyethern, Epoxidharz-Amin-Addukten, Polyharnstoffen, Polyamiden, Polyimiden, Polyester-Polyurethanen, Polyether-Polyurethanen oder Polyester-Polyether-Polyurethanen, insbesondere Polyester-Polyurethanen, ausgewählt werden.

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP03/04923

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09D17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 12 957 A (BASF COATINGS AG) 1 October 1998 (1998-10-01) page 2, line 60 - line 63 Seite 4; Tabelle; Lack 2	1-17
A	DE 44 27 931 C (GOLDSCHMIDT AG TH) 23 November 1995 (1995-11-23) claim 1	1-13, 15-17
A	US 5 227 421 A (KAGEYAMA HIROYUKI ET AL) 13 July 1993 (1993-07-13) example 6; table 5	1-13, 15-17
A	US 3 687 885 A (ABRISS MURRAY S ET AL) 29 August 1972 (1972-08-29) claims	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 July 2003

Date of mailing of the international search report

29/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Russell, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP/04923

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19712957	A	01-10-1998	DE 19712957 A1	01-10-1998
			BR 9808083 A	08-03-2000
			WO 9844055 A2	08-10-1998
			EP 0970153 A1	12-01-2000
			JP 2001516391 T	25-09-2001
			US 6284037 B1	04-09-2001
DE 4427931	C	23-11-1995	DE 4427931 C1	23-11-1995
			AT 195965 T	15-09-2000
			DE 59508675 D1	05-10-2000
			EP 0695794 A2	07-02-1996
			JP 8060067 A	05-03-1996
US 5227421	A	13-07-1993	JP 2057253 C	23-05-1996
			JP 4013784 A	17-01-1992
			JP 7094635 B	11-10-1995
			DE 69103474 D1	22-09-1994
			DE 69103474 T2	20-04-1995
			EP 0459634 A2	04-12-1991
US 3687885	A	29-08-1972	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP/04923

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09D17/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 197 12 957 A (BASF COATINGS AG) 1. Oktober 1998 (1998-10-01) Seite 2, Zeile 60 - Zeile 63 Seite 4; Tabelle; Lack 2	1-17
A	DE 44 27 931 C (GOLDSCHMIDT AG TH) 23. November 1995 (1995-11-23) Anspruch 1	1-13, 15-17
A	US 5 227 421 A (KAGEYAMA HIROYUKI ET AL) 13. Juli 1993 (1993-07-13) Beispiel 6; Tabelle 5	1-13, 15-17
A	US 3 687 885 A (ABRISS MURRAY S ET AL) 29. August 1972 (1972-08-29) Ansprüche	1-13

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Juli 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/07/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Russell, G

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu Patentfamilie gehören

Internationale Einzelzeichen

PCT/EP 04923

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19712957 A	01-10-1998	DE 19712957 A1 BR 9808083 A WO 9844055 A2 EP 0970153 A1 JP 2001516391 T US 6284037 B1	01-10-1998 08-03-2000 08-10-1998 12-01-2000 25-09-2001 04-09-2001
DE 4427931 C	23-11-1995	DE 4427931 C1 AT 195965 T DE 59508675 D1 EP 0695794 A2 JP 8060067 A	23-11-1995 15-09-2000 05-10-2000 07-02-1996 05-03-1996
US 5227421 A	13-07-1993	JP 2057253 C JP 4013784 A JP 7094635 B DE 69103474 D1 DE 69103474 T2 EP 0459634 A2	23-05-1996 17-01-1992 11-10-1995 22-09-1994 20-04-1995 04-12-1991
US 3687885 A	29-08-1972	KEINE	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.